

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **58146024 A**

(43) Date of publication of application: **31 . 08 . 83**

(51) Int. Cl.

G11B 5/70

(21) Application number: **57016302**

(22) Date of filing: **05 . 02 . 82**

(71) Applicant: **TOYO INK MFG CO LTD TDK CORP**

(72) Inventor: **KONNO RYOZO
SUGAI MAKIO
KUBOTA YUICHI
NISHIMATSU MASA HARU
ISOBE YUKIHIRO
TANAKA KAZUYUKI
SHINOURA OSAMU**

(54) **MAGNETIC RECORDING MEDIUM**

(57) Abstract:

PURPOSE: To enhance the surface smoothness, etc., by forming an underlayer made of a specified radiation-curing resin on a substrate.

CONSTITUTION: A substrate is coated with a radiation-curing coating material contg. at least 2 kinds of compounds selected from 0W90wt% radiation-curing compound (A) having ≈ 2 unsatd. double

bonds and $\approx 5,000$ mol.wt. 0W80wt% radiation-curing compound (B) having ≈ 1 unsatdd. double bond and $400W < 5,000$ mol.wt., and 0W50wt% radiation-curing compound (C) having ≈ 1 unsatd. double bond and < 400 mol.wt., and by irradiating the coated substrate, three-dimensional cross-linking is caused. The resulting film is then coated with a magnetic coating material.

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—146024

⑪ Int. Cl.³
G 11 B 5/70

識別記号
1 0 2

庁内整理番号
6835—5D

⑬ 公開 昭和58年(1983)8月31日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 20 頁)

⑭ 磁気記録媒体

⑮ 特 願 昭57—16302
⑯ 出 願 昭57(1982)2月5日
⑰ 発 明 者 紺野良三
東京都中央区京橋二丁目3番13
号東洋インキ製造株式会社内
⑱ 発 明 者 菅井牧雄
東京都中央区京橋二丁目3番13
号東洋インキ製造株式会社内
⑲ 発 明 者 久保田悠一
東京都中央区日本橋一丁目13番
1号東京電気化学工業株式会社

内

⑲ 発 明 者 西松正治
東京都中央区日本橋一丁目13番
1号東京電気化学工業株式会社
内
⑲ 発 明 者 磯部幸広
東京都中央区日本橋一丁目13番
1号東京電気化学工業株式会社
内
⑲ 出 願 人 東洋インキ製造株式会社
東京都中央区京橋二丁目3番13
号

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称 磁気記録媒体
2. 特許請求の範囲

1. 支持体に非磁性下塗り層を施した後、磁性層を形成してなる磁気記録媒体において、該下塗り層が、
(A) 放射線により硬化性をもつ不飽和二重結合を2個以上有する分子量5000以上、好ましくは8000以上の化合物、
(B) 放射線により硬化性をもつ不飽和二重結合を1個以上有する分子量400以上で、かつ5000未満、好ましくは600~3000の化合物、
(C) 放射線により硬化性をもつ不飽和二重結合を1個以上有する分子量400未満の化合物、
上記(A)、(B)、(C)から選ばれる少なくとも2種以上を含有する放射線硬化性塗料を用い、放射線照射により形成されてなることを特徴と

する磁気記録媒体。

2. 放射線硬化性塗料が(A)、(B)、(C)から選ばれる少なくとも2種以上を含有し、かつ(A)が0~90重量%、(B)が0~80重量%、(C)が0~50重量%の配合比率である特許請求の範囲第1項記載の磁気記録媒体。
3. 放射線硬化性塗料が(A)および(B)を含有し、(A)が20~95重量%、(B)が5~80重量%の配合比率である特許請求の範囲第1項記載の磁気記録媒体。
4. 放射線が電子線である特許請求の範囲第1項ないし第3項いずれか記載の磁気記録媒体。
5. 放射線硬化性塗料がさらに1~10重量%の光重合増感剤を含有し、紫外線照射により下塗り層が形成されてなる特許請求の範囲第1項ないし第3項いずれか記載の磁気記録媒体。
3. 発明の詳細な説明
本発明は耐摩耗性および表面平滑性に優れ、かつ良好な電気的性質を有する磁気記録媒体の

工業的な製造方法に關するものである。

現在カセットテープ、オープンリールテープ、ビデオテープ、磁気カード、磁気ディスク等多くの磁気記録媒体類はポリエステルフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリアセテートフィルム、紙等の基材ベースフィルム上に酸化鉄等の磁気化可能金属酸化物もしくは金属材料を含む塗料、印刷インキ等の被覆剤（以下、塗料を例として説明する）をコーティングし、オリエンテーション、乾燥、必要に応じて硬化の工程を経て得られ、その樹脂塗料バインダーとして塩化ビニル共重合体、ポリウレタン、ポリアクリル酸エステル、時にエポキシ樹脂等が使用され、目的に応じ可塑剤、ゴム、分散剤、帯電防止剤、顔料等が配合されているのが一般である。

バインダーとしては種々のものが用いられるが、耐摩耗性、耐熱性、耐溶剤性等の物性のため、硬化型のバインダー例えば熱硬化型樹脂がより好ましいとされている。

この磁気記録テープ等の磁気記録媒体にとっ

ては、基材であるポリエステルフィルム等とその上に塗布される磁性塗膜との接着は非常に重要な特性の1つである。この接着力が弱い場合には、磁気記録テープに何らかの力がかかった時、例えばテープに断片的に強い応力が作用すると、磁性塗膜がはがれることも起り得る。その結果、はがれた部分は記録ができなくなったり、またさらに記録されている情報が欠落してしまうことにもなる。このポリエステルフィルム等との接着力を高めるため、従来からポリエステルフィルム等の化学処理、粗面化、また一般的にはコロナ放電等様々の処理が考案されてきた。しかしながら、磁気記録テープに使用されるポリエステルフィルム等は結晶性高分子であり、かつ極性が小さいのでポリエステルフィルム等への接着は難しいが現状である。さらに塗布される磁性塗料は塗料中の顔料濃度が高く、ポリエステルフィルム等の表面をよく濡らすことができないことが、より接着力を低下させる原因となっている。

一方、接着力を高めることに對して効果の高い方法として、ポリエステルフィルム上に樹脂溶液を塗布し、さらにその上に磁性塗膜を設けるいわゆる下塗り処理（アンダーコート処理）が考えられている。しかし、この場合には、磁性層の塗布時に、既にフィルム上に形成されているアンダーコート層が、磁性塗料が用いられる有機溶剤により膨潤を受け、それが塗リムラとなって塗膜表面に現われるため、感度が低下してしまうような不^符合があった。また、これをなくするため、アンダーコート樹脂として熱硬化型樹脂を用いると、硬化の際の熱処理によってアンダーコート樹脂、あるいは硬化剤の未反応物が熱軟化を起し、巻取り（重ね合さる）のとき、アンダーコート層がベースフィルムにくっついてしまうため実用化はなかなか難しかった。しかも、熱硬化の場合には、ラッカーのポットライフの問題や、熱硬化に時間がかかるため、連続的に上層に磁性層を形成することができないという欠点があった。

この様な欠点をなくするため、本発明者らは各アンダーコート層を設けるにあたり、アンダーコート樹脂に放射線硬化性樹脂を用い、アンダーコート層を塗布後、必要に応じて適当な乾燥処理を施した後、放射線照射を行い、放射線による三次元架橋を生ぜしめた後、その上に磁性層を塗布することにより、非常に好適な結果を得ることができたものである。この方法によれば、アンダーコート層は、磁性層が設けられる時点においては既に架橋がなされているので、有機溶剤による膨潤を受けることもなく、さらに、そのまま直ちに磁性塗料を塗布できるので、工程の連続化、簡略化がはかれることになる。又放射線照射後、巻取られても、既にアンダーコート層は硬化が進んでいるので、粘着を起すことなく保存できる利点がある。この様にアンダーコート樹脂として、放射線硬化性樹脂を使用すれば、従来アンダーコート処理が抱えていた不都合は全てなくすることができる。

本発明で用いる放射線硬化性樹脂とは、放射線

照射によりラジカルを発生し、架橋、あるいは重合することにより硬化するような、分子鎖中に不飽和二重結合を1個以上含む樹脂をいう。アンダーコート用に用いられる放射線硬化性樹脂は、ポリエステルフィルムに対して接着性の良いことが条件であるが、これは熱可塑性樹脂を放射線硬化性樹脂することにより調製できる。

本発明者らは、磁気記録媒体のプライマー処理の上記問題の解決を計るべく鋭意研究の結果、放射線硬化性樹脂によるプライマー処理を計ることにより、短時間に極めて良好な耐溶剤性、接着性を有するプライマーを形成し、表面平滑性、電気特性の優れた磁気記録媒体が得られることを見出し、本発明を完成した。

即ち、この発明は支持体に非磁性下塗り層を施した後、磁性層を形成してなる磁気記録媒体において、該下塗り層が、

- (A) 放射線により硬化性をもつ不飽和二重結合を2個以上有する分子量5000以上、好ましくは8000以上の化合物、

以下本発明の方法を詳細に述べると、先ず本発明を実施する際に用いる放射線硬化性原料を構成する化合物は分子の末端ないしは側鎖に(メタ)アクリロイル基等の放射線により硬化性をもつ不飽和二重結合を1個以上を有する化合物であり、通常は分子量、官能基数の異なるものを2種以上配合して用いられる。その適切な例を以下に示す。

- 1 分子中に水酸基を1個以上有する化合物 1分子に1分子以上のポリイソシアネート化合物のひとつのイソシアネート基を反応させ、次にイソシアネート基と反応する基及び放射線硬化性を有する不飽和二重結合を有する単量体1分子以上との反応物、例えばプロピレングリコールにプロピレンオキサイドを付加した二官能性のポリエーテル(アデカポリエーテルP-1000旭電化社製)1モルにトルエンジイソシアネート2モルを反応させ、その後2モルの2-ヒドロキシエチルメタクリレートと反応させて得た分子末端にアクリル

- (B) 放射線により硬化性をもつ不飽和二重結合を1個以上有する分子量400以上で、かつ5000未満、好ましくは600~3000の化合物、

- (C) 放射線により硬化性をもつ不飽和二重結合を1個以上有する分子量400未満の化合物、上記(A)、(B)、(C)から選ばれる少なくとも2種以上を含有する放射線硬化性原料を用い、放射線照射により形成されてなる磁気記録媒体である。さらに、放射線硬化性原料が(A)、(B)、(C)から選ばれる少なくとも2種以上を含有し、かつ(A)が0~90重量%、(B)が0~80重量%、(C)が0~50重量%の配合比率である磁気記録媒体である。また、放射線硬化性原料が(A)および(B)を含有し、(A)が20~95重量%、(B)が5~80重量%の配合比率である。放射線照射を電子線を用いて行ない磁気記録媒体である。さらに、放射線硬化性原料がさらに1~10重量%の光重合増感剤を含有し、紫外線照射により下塗り層が形成されてなる磁気記録媒体である。

ル系二重結合を2個有する樹脂、プレポリマー、オリゴマーもしくはモノマーを挙げることができる。

ここで使用される水酸基を1個以上含有する化合物としては、アデカポリエーテルD-700、アデカポリエーテルP-1000、アデカポリエーテルG-1500(以上旭電化社製)、ホリメグ1000、ホリメグ650(以上ショーカー・コーン社製)等の多官能性ポリエーテル類；ニトロセルローズ、アセチルセルローズ、エチルセルローズの様な線維素誘導体；ビニライトVAGH(米国ユニオンカーバイド社製)の様な水酸基を有する一部ケン化された塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体；ホリビニルアルコール；ホリビニルホルマール；ホリビニルブチラール；ホリカプロラクトンPCP-0200、ホリカプロラクトンPCP-0240、ホリカプロラクトンPCP-0300(以上チンソ社製)等の多官能性ポリエステル類；フタル酸、イソフ

タル酸、テレフタル酸、アジピン酸、コハク酸、セバチン酸のような飽和多塩基酸とエチレングリコール、ジエチレングリコール、1、4-ブタンジオール、1、3-ブタンジオール、1、2-プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1、6-ヘキサングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリットのような多価アルコールとのエステル結合により得られる飽和ポリエステル樹脂；水酸基を含有するアクリルエステルおよびメタクリルエステルを少なくとも一種以上重合成分として含むアクリル系重合体を挙げることができる。

また、ここで使用されるポリイソシアネート化合物としては、2、4-トルエンジイソシアネート、2、6-トルエンジイソシアネート、1、4-キシレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジ

イソシアネート、イソホロンジイソシアネートやデスモジュールL、デスモジュールIL（西ドイツ バイエル社製）等がある。

イソシアネート基と反応する基および放射線硬化性不飽和二重結合を有する単量体としては、アクリル酸あるいはメタクリル酸の2-ヒドロキシエチルエステル、2-ヒドロキシプロピルエステル、2-セドロキシオクチルエステル等水酸基を有するエステル類；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド等のイソシアネート基と反応する活性水素を持ちかつアクリルアルコール、マレイン酸多価アルコールエステル化合物、不飽和二重結合を有する長鎖脂肪酸のモノあるいはジグリセリド等イソシアネート基と反応する活性水素を持ちかつ放射線硬化性を有する不飽和二重結合を含有する単量体も含まれる。

分子中にエポキシ基を1個以上含む化合物1分子と、エポキシ基と反応する基および電

等その他種々のタイプのエポキシ樹脂等がある。

エポキシ基と反応する基および放射線硬化性不飽和二重結合を有する単量体としてはアクリル酸、メタクリル酸等のカルボキシル基を含有するアクリル系単量体、メチルアミノエチルアクリレート、メチルアミノメタクリレート等の第1級もしくは第2級アミノ基を有するアクリル単量体に加えマレイン酸、フマル酸やクロトン酸、ウンデシレン酸等放射線硬化性不飽和二重結合を有する多塩基酸単量体も使用できる。

ここで分子中にエポキシ基を1個以上含む化合物としては、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートの如きエポキシ基を含むアクリルエステルあるいはメタクリルエステルのホモポリマーあるいは他の重合性モノマーとの共重合体；エビコート828、エビコート1001、エビコート1007、エビコート1009（以上シェル化学社製）

分子中にカルボキシル基を1個以上含む化合物1分子とカルボキシル基と反応する基および放射線硬化性不飽和二重結合を有する単量体1分子以上との反応物、例えばメタクリル酸を溶液重合させて得たカルボキシル基を含有する熱可塑性樹脂にグリシジルメタクリレートを反応させ、第Ⅱ項と同様にカルボキシル基とエポキシ基の開環反応により分子中

にアクリル系二重結合を導入させた樹脂、プレポリマー、オリゴマーを挙げることができる。

分子中にカルボキシル基を1個以上含む化合物としては、分子鎖中または分子末端にカルボキシル基を含むポリエステル類；アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、フマル酸等のラジカル重合性を持ち、かつカルボキシル基を有する単量体のホモポリマーあるいは他の重合性モノマーとの共重合体等である。

カルボキシル基と反応する基および放射線硬化性不飽和二重結合を有する単量体としてはグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等がある。

Ⅳ 分子鎖中に放射線硬化性不飽和二重結合を含有するポリエステル化合物、例えば第1項に記載の多塩基酸と多価アルコールのエステル結合から成る飽和ポリエステル樹脂で多塩基酸の一部をマレイン酸とした放射線硬化性

不飽和二重結合を含有する不飽和ポリエステル樹脂、プレポリマー、オリゴマーを挙げることができる。

飽和ポリエステル樹脂の多塩基酸および多価アルコール成分は第1項に記載した各化合物を挙げることができ、放射線硬化性不飽和二重結合としてはマレイン酸、フマル酸等を挙げることができる。

放射線硬化性不飽和ポリエステル樹脂の製法は多塩基酸成分1種以上と多価アルコール成分1種以上にマレイン酸、フマル酸等を加え常法、すなわち触媒存在下180~200℃窒素雰囲気下脱水あるいは脱アルコール反応の後、240~280℃まで昇温し、0.5~1mmHgの減圧下縮合反応によりポリエステル樹脂を得ることができる。マレイン酸やフマル酸等の含有量は、製造時の架橋、放射線硬化性等から酸成分中1~40モル%で好ましくは10~30モル%である。

Ⅴ 放射線硬化性不飽和二重結合を有する低分

子量の化合物も目的に応じ使用が可能であり、そのような低分子量の化合物としては、スチレン、エチルアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、1、6-ヘキサングリコールジアクリレート、1、6-ヘキサングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等が挙げられる（なお、第Ⅴ項の化合物は主としてC)の化合物である）。

本発明に於ける放射線硬化性塗料としては第Ⅰ項から第Ⅴ項に記載した化合物を使用して得られるが、アクリル系二重結合を含む分子量400以上の化合物を単独に用いる場合には、分子量が大きくなるにつれ官能基密度から電子線硬化性が低下する傾向となり、従って高線量が必要となり、硬化性が低下すると耐熱性も劣る傾向にある。また、接着性については硬化性

が高くなると低下する場合がある。

一方、400未満の分子量の電子線硬化性樹脂の場合には、電子線硬化性が良好で耐溶剤性耐熱性等が良好となるが、接着性に問題がある。このようにアクリル系二重結合を含む分子量400以上あるいは400未満の化合物を単独で使用する場合は、磁気記録媒体に要求される多岐に渡る特性をバランス良く満足し得るアンダーコート用塗料を得ることが難しい。

これに対し、本発明では分子量の異なる化合物の2種以上を配合して成り、良好な密着性および硬化性が得られるものである。

本発明では必要に応じ、非反応性溶剤が使用される溶剤としては特に制限はないが、バインダーの溶解性および相溶性等を考慮して適宜選択される。例えばアセトン、メチルエルクトン、メチルイソブチルクトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ギ酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール

類、トルエン、キシレン、エチルベンゼン の芳香族炭化水素類、イソプロピルエーテル、エチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類、テトラヒドロフラン、フルフラール等のフラン類等を単一溶剤またはこれらの混合溶剤として用いられる。

本発明に係わる磁性層としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂をベヒクルとするものは勿論、プライマー層に用いられているような放射線硬化性樹脂を使用し、放射線照射により形成するものであってもよく、プライマーおよび磁性層への放射線照射を一併に行なうことも出来る。

本発明に係わるプライマー層および磁性塗料が塗布される基体としては、現在磁気記録媒体用基材として広く活用されているポリエチレンテレフタレート系フィルム、更に耐熱性を要求される用途としてはポリイミドフィルム、オリフミドフィルム等が採用される。特にポリエステル系フィルムにおいては薄物ベースでは1軸延伸、2軸延伸処理をほとんどして利用するケース

ンゾインエチルエーテル、α-メチルベンゾインシクロロデオキシベンゾイン等のベンゾイン系、ベンゾフェノン、アセトフェノンビスジアルキルアミノベンゾフェノン等のケトン類、アントラキノン、フェナントラキノン等のキノン類、ベンジルジスルフィド、アトラメチルチウラムモノスルフィド等のスルフィド類、等を用いることができる。光重合増感剤は、樹脂組成分に対し、0.1~1.0%の範囲が望ましい。

以下、実施例および比較例により本発明を具体的に説明する。なお、例中「部」、「g」とあるのは重量部、重量gを示す。

実施例に先立ち、樹脂合成例を示す。

樹脂合成例(a)

塩化ビニル/酢酸ビニル/ビニルアルコールが93/2/5重量%の組成で分子量18000の共重合体100部をトルエン238部シクロヘキサン95部を加熱溶解後、80℃に昇温し、下記T I アダクトを1.5部加え、さらにオクテル酸スズ0.002部、ハイドロキノ

も多い。また紙にコーティングをほとんど用途も有る。

本発明に係わる放射線硬化性塗料の架構、硬化に使用する放射線としては、電子線加速器を放射源とした電子線、 C^{60} を放射源としたγ線、 S^{90} を放射源としたβ線、X線発生管を放射源としたX線および紫外線が使用される。特に照射源としては吸収量の制御、製造工程ラインへの導入、電線放射線の遮断等の見地から、電子線加速器による電子線あるいは紫外線を使用する方法が有利である。

磁性塗料を硬化する際に使用する電子線特性としては、透過力の面から加速電圧100~750KV、好ましくは150~300KVの電子線加速器を用い、吸収量を0.5~20メガラッドになる様に照射するのが好都合である。

本発明の放射線硬化性塗料は光重合増感剤を加えることにより紫外線硬化を行なうこともできる。該光重合増感剤としては従来公知のものでよく、例えばベンゾインメチルエーテル、ベ

0.002部加え、82℃で N_2 ガス気流中インシアネート(NCO)反応率が90%以上となるまで反応せしめる。反応終了後冷却しメチルエチルケトン238部を加え希釈する。得られた樹脂組成物を(a)とする。なお、この樹脂の分子量は19200である。

T D I アダクトの合成

トリレンジイソシアネート(T I)348部を N_2 気流中1 Lの4つ口フラスコ内80℃に加熱後、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(2 HEMA)260部、オクテル酸スズ0.07部、ハイドロキノン0.05部を反応缶内の温度が80~85℃となる様に冷却コントロールしながら滴下し、滴下終了後80℃で3時間攪拌し反応を完結させる。反応終了後取り出し、冷却後、白色ペースト状のT D Iの2 HEMA アダクトを得た。

樹脂合成例(b)

飽和ポリエステル樹脂(ダイナミートノーベル社製L-411)100部をトルエン116部、メチルエチルケトン116部に加熱溶解し、80℃昇温後、樹脂合成例(a)に準じて合成したイソホロンジイソシアネートアダクト2.84部を加えオクテル酸スズ0.006部、ハイドロキノン0.006部をさらに加え、N₂ガス気流中80℃でNCO反応率90%以上となるまで反応せしめる。

得られた樹脂組成物を(c)とする。この樹脂の分子量は20600である。

樹脂合成例(c)

テレフタル酸ジメチル291.2部、イソフタル酸ジメチル291.2部、マレイン酸ジメチル64.8部、エチレングリコール251.2部、1,4-ブタンジオール364.8部、1,3-ブタンジオール81.2部およびテトラエーテルチタネート4.0部を反応缶に仕込みN₂ガス

トルエンスルホン酸2.5部を反応缶に仕込みN₂ガス気流下に150℃で1時間次いで180℃で5時間エステル化反応の後、100℃に冷却しハイドロキノン0.3部アクリル酸28部を加え15時間エステル化反応を行い、分子量2000のオリゴエステルアクリレートを得た。

樹脂合成例(f)

アデカポリエーテルD-1000(旭電化社製ポリエーテル)250部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート65部、ハイドロキノン0.013部、オクテル酸スズ0.017部を反応缶に入れ、80℃に加熱溶解後、TDI 87.0部を反応缶内の温度が80~90℃となるように冷却しながら滴下し、滴下終了後80℃でNCO反応率95%以上となるまで反応せしめる。得られた樹脂組成物を(f)とする。この樹脂の分子量は1610である。

特開昭58-146024(7)

気流中180℃で脱メタノール反応の後、240~260℃まで昇温し0.5~1mmHgの減圧下縮合反応により分子量8000の粒状不飽和ポリエステル樹脂を得た。

樹脂合成例(d)

NIAXポリオールPCP-0200(テック社製ポリカプロラクトン)250部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート122.2部、ハイドロキノン0.024部、オクテル酸スズ0.033部を反応缶に入れ、80℃に加熱溶解後、TDI 163.6部を反応缶内の温度が80~90℃となる様に冷却しながら滴下し、滴下終了後80℃でNCO反応率95%以上となるまで反応せしめる。得られた樹脂組成物を(e)とする。

この樹脂の分子量は1140である。

樹脂合成例(e)

無水フタル酸148部、1,3-ブタンジオール65部、エチレングリコール30部およびバラ

実施例1

前記樹脂組成物(a) 40部

前記樹脂組成物(b) 4部

溶剤(トルエン/メチルエチルケトン=1/1) 56部

上記組成物の混合物を良く混合溶解させ、放射線硬化性アンダーコート用塗料を調製した。この塗料を、ポリエステルフィルム上に乾燥を行った後にESI社製、エレクトロカーテン型電子線加速装置を用いて、加速電圧160KV、電流10mA、照射回数3Mradの条件でN₂雰囲気下で電子線を照射し、塗膜を硬化させプライマー層を設けた。

次いで、下記の磁性塗料をこの上に塗布し、乾燥後表面平滑化処理を施し、1/2インチ巾に裁断し、ビデオテープ(試料+1)を得た。

磁性塗料の製法

ニトロセルロース(旭化成(株)製H1/2⁺) 8部

VAGH(ユニオンカーバイド社製) 10部

ウレタンエラストマー(グッドリッチ社、エステル5703)

9部

メチルイソブチルケトン 150部
シクロヘキサノン 50部

より得られた樹脂溶液に

磁性粉(コバルト被着酸化鉄) 100部
 α - Al_2O_3 (0.5 μ 粒状) 2部
潤滑剤(高級脂肪酸変性シリコンオイル) 1部
分散剤(大豆油精製レシテン) 3部

を配合し、ボールミルにて24時間分散させ、磁性塗料を調製した。

実施例2

前記樹脂組成物(c) 7部
NKエステル-A-4G(新中村化学製) 3部
溶剤(トルエン/メチルエチルケトン=1/1) 90部

上記組成物の混合物を良く混合溶解させ、放射線硬化性アンダーコート用塗料を調製した。この塗料をポリエステルフィルム上に乾燥膜厚0.2 μ になるように塗布し、乾燥を行った後に、照射線量5Mradの条件で N_2 雰囲気下で、電子線照射を行い架橋硬化したプライマー層を設け

ベンゾフェノン 0.3部
トリエタノールアミン 0.1部
溶剤(トルエン/メチルエチルケトン=1/1) 50部

上記組成物を混合溶解させ紫外線硬化性アンダーコート用塗料を調製した。この塗料をポリエステルフィルム上に乾燥膜厚0.5 μ になるように塗布し、乾燥を行った後、高圧水銀ランプ(出力80W/有効管長1m)の下で毎分10mmのラインスピードで紫外線を照射し、塗膜を硬化させた。

次いで実施例1の磁性塗料をこの上に塗布し、乾燥後表面平滑化処理を施し、1/2インチ巾に切断し、ビデオテープ(試料+4)を得た。

実施例5

前記樹脂組成物(d) 10部
NKエステル A4G(新中村化学製) 10部
ベンゾインエチルエーテル 0.3部
溶剤(トルエン/メチルエチルケトン=1/1) 80部

上記組成物を混合溶解させ、紫外線硬化性塗

料。次いで実施例1と同様の方法で磁性層を設けビデオテープ(試料+2)を作製した。

実施例3

前記樹脂組成物(b) 6部
前記樹脂組成物(e) 3部
1,6-ヘキサングリコールジアクリレート 1部
溶剤(トルエン/メチルエチルケトン=1/1) 90部

上記組成物の混合物を良く混合溶解させ放射線硬化性アンダーコート用塗料を調製した。この塗料をポリエステルフィルム上に乾燥膜厚0.1 μ になるように塗布し、乾燥を行った後に、照射線量2Mradの条件で N_2 雰囲気下で、電子線照射を行い、架橋硬化したプライマー層を設けた。次いで実施例1と同様の方法で磁性層を設けビデオテープ(試料+3)を作製した。

実施例4

前記樹脂組成物(a) 47部
前記樹脂組成物(f) 3部

料を調製した。この塗料をポリエステルフィルム上に乾燥膜厚0.2 μ になるように塗布した他は、実施例4と同様の方法でビデオテープ(試料+5)を作製した。

比較例1

塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体
(ユニオンカーバイド社製.VAGH) 10部
溶剤(トルエン/メチルエチルケトン=1/1) 90部

上記組成物を混合溶解した塗料をポリエステルフィルム上に乾燥膜厚0.5 μ になるように塗布し、乾燥し、アンダーコート層を形成した他は実施例1と同様の方法で磁性層を設けビデオテープ(試料A)を作製した。

比較例2

ポリエステルフィルムに、プライマー層を設けず実施例1の磁性塗料を塗布し、乾燥後表面平滑化処理を施し、1/2インチ巾に切断し、ビデオテープ(試料B)を得た。

比較例 3

前記樹脂組成物(a) 50部
 溶剤(トルエン/メチルエチルケトン=1/1) 50部
 上記組成物を混合溶解し、放射線硬化性塗料を調製し、実施例1と同様の方法でビデオテープ(試料C)を作製した。

比較例 4

NKエステルA-4G(新中村化学製) 10部
 溶剤(トルエン/メチルエチルケトン=1/1) 89.5部
 ベンゾインエチルエーテル 0.5部
 上記組成物を混合溶解し、紫外線硬化性塗料を調製し、実施例4と同様の方法でビデオテープ(試料D)を作製した。

実施例 6

実施例3と同様に、ポリエステルフィルム上にプライマー層を設けた。次いで、下記の放射線硬化性磁性塗料をこの上に塗布し、乾燥を行った後に、表面平滑化処理を施し、S I社製、

いて1/2インチ巾に製断しビデオテープ(試料+E)を得た。

ビデオテープ試料+1~+6および+A~+Eについて、塗膜の剥離強度(接着性)およびVHSビデオデッキでのビデオ感度(RF4MHz)を測定した結果を表1に示す。

接着性については適切なアンダーコート処理がなされた試料はいずれも無処理のもの(+B)より高い値が得られたが、分子量400未満の化合物を用いたもの(+D)では低い値となり高分子量成分を併用することの効果が確認された。又、本発明による放射線硬化処理を施した試料は、従来のもの(+A)に比較しても、高い値られ、接着性については問題がないことがわかった。

又4MHzのビデオ感度において、アンダーコート後の架橋硬化処理が行なわれない(+A)は、無処理のもの(+B)に比較して特性が低下しており、磁性層を塗布した後に、アンダーコート層が膨潤を受け磁性層の表面平滑性がそとなわ

エレクトロカーテン型電子線加速装置を用いて、加速電圧160KV、電圧電流10mA、照射線量5Mradの条件で、N₂雰囲気下で電子線を照射し、硬化させて、磁性層を設けた。次いで1/2インチ巾に製断し、ビデオテープ(試料+6)を得た。

放射線硬化性磁性塗料の製法

磁性粉(コバルト被覆酸化鉄) 120部
 前記樹脂組成物(a) 15部(固型分換算)
 前記樹脂組成物(d) 15部(固型分換算)
 潤滑剤 0.2部
 α -A₂O₃(0.5μ粒状) 2部
 溶剤(メチルエチルケトン/トルエン=1/1) 200部

上記組成物の混合物をボールミルにて、24時間分散させ放射線硬化性磁性塗料を調製した。

比較例 5

ポリエステルフィルムにプライマー層を設けずに、実施例6の放射線硬化性磁性塗料を塗布し実施例6と同様に、処理し、硬化させた。次

れたためと考えられる。両者の傾向は架橋密度が低い分子量8000以上で構成した+Cでもみられたこれに対し本発明の放射線硬化処理を施した試料は、表面平滑化処理がされない為に、無処理のものに対してもむしろ特性の向上が見られた。

表 1

サンプル	実施例						比較例				
	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+A	+B	+C	+D	+E
剥離強度 (91/24mm)	100	110	160	110	100	100	70	30	90	10	50
RF 4MHz ^(*) (αβ)	+0.1	0.0	+0.1	+0.2	0.0	0.0	-15	0.0	-0.2	+0.1	0.0

(*)：VHSデッキで東京電気化学工業標準に対する値

特許出願人

東洋インキ製造株式会社

東京電気化学工業株式会社

第1頁の続き

⑥発明者 田中和志


東京都中央区日本橋一丁目13番
1号東京電気化学工業株式会社
内

⑦発明者 篠浦治

東京都中央区日本橋一丁目13番
1号東京電気化学工業株式会社
内⑧出願人 デイ・ディー・ケイ株式会社
東京都中央区日本橋一丁目13番
1号

昭和57年12月24日

特許庁長官殿

1. 事件の表示 昭和57年特許願第16302号
2. 発明の名称 磁気記録媒体
3. 補正する者
事件との関係 特許出願人
住 所 チヨウダイ ケイ カシ 東京都中央区京橋二丁目3番13号
名 称 トヨワ セイゾ 東洋インキ製造株式会社
代表者 ナガ シ トヨ ロウ 永島 豊次郎 
4. 補正の対象 明細書の全文
5. 補正の内容 別紙のとおり

訂正明細書

1. 発明の名称 磁気記録媒体
2. 特許請求の範囲
 - 1 支持体に非磁性下塗り層を施した後、磁性層を形成してなる磁気記録媒体において、該下塗り層が、
 - (A) 放射線により硬化性をもつ不飽和二重結合を2個以上有する分子量5000以上、好ましくは8000以上の化合物、
 - (B) 放射線により硬化性をもつ不飽和二重結合を1個以上有する分子量400以上で、かつ5000未満、好ましくは600~3000の化合物、
 - (C) 放射線により硬化性をもつ不飽和二重結合を1個以上有する分子量400未満の化合物、
 上記(A)、(B)、(C)から選ばれる少なくとも2種以上を含有する放射線硬化性塗料を用い、放射線照射により形成されてなることを特徴と

する磁気記録媒体。

- 2 放射線硬化性塗料が(A)、(B)、(C)から選ばれる少なくとも2種以上を含有し、かつ(A)が0~90重量%、(B)が0~80重量%、(C)が0~50重量%の配合比率である特許請求の範囲第1項記載の磁気記録媒体。
- 3 放射線硬化性塗料が(A)および(B)を含有し、(A)が20~95重量%、(B)が5~80重量%の配合比率である特許請求の範囲第1項記載の磁気記録媒体。
- 4 放射線が電子線である特許請求の範囲第1項ないし第3項いずれか記載の磁気記録媒体。
- 5 放射線硬化性塗料がさらに樹脂固形分に対し0.1~10重量%の光重合増感剤を含有し、紫外線照射により下塗り層が形成されてなる特許請求の範囲第1項ないし第3項いずれか記載の磁気記録媒体。
3. 発明の詳細な説明
本発明は耐摩耗性および表面平滑性に優れ、かつ良好な電氣的性質を有する磁気記録媒体の

工業的な製造方法に関するものである。

現在カセットテープ、オープンリールテープ、ビデオテープ、磁気カード、磁気ディスク等多くの磁気記録媒体類はポリエステルフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリアセテートフィルム、紙等の基材ベースフィルム上に酸化鉄等の磁気化可能金属酸化物もしくは金属材料を含む塗料、印刷インキ等の被覆剤（以下、塗料を例として説明する）をコーティングし、オリエンテーション、乾燥、必要に応じて硬化の工程を経て得られ、その樹脂塗料バインダーとして塩化ビニル共重合体、ポリウレタン、ポリアクリル酸エステル、時にエポキシ樹脂等が使用され、目的に応じ可塑剤、ゴム、分散剤、帯電防止剤、顔料等が配合されるのが一般である。

バインダーとしては種々のものが用いられるが、耐摩耗性、耐熱性、耐溶剤性等の物性のため、硬化型のバインダー例えば熱硬化型樹脂がより好ましいとされている。

この磁気記録テープ等の磁気記録媒体にとっ

一方、接着力を高めることに對して効果の高い方法として、ポリエステルフィルム上に樹脂溶液を塗布し、さらにその上に磁性塗膜を設けるいわゆる下塗り処理（アンダーコート処理）が考えられている。しかし、この場合には、磁性層の塗布時に、既にフィルム上に形成されているアンダーコート層が、磁性塗料が用いられている有機溶剤により膨潤を受け、それが塗リムラとなって塗膜表面に現われるため、磁性層の平滑性が失われ、感度が低下してしまうような不都合があった。また、これをなくすため、アンダーコート樹脂として熱硬化型樹脂を用いると、硬化の際の熱処理によってアンダーコート樹脂、あるいは硬化剤の未反応物が熱硬化を起し、巻取り（重ね合さる）のとき、アンダーコート層がベースフィルムにくっついてしまうため実用化はなかなか難しかった。しかも、熱硬化の場合には、ラッカーのポットライフの問題や、熱硬化に時間がかかるため、連続的に上層の磁性層を形成することができないという欠

点では、基材であるポリエステルフィルム等とその上に塗布される磁性塗膜との接着は非常に重要な特性の一つである。この接着力が弱い場合には、磁気記録テープに何らかの力がかかった時、例えばテープに瞬間的に強い応力が作用すると、磁性塗膜がはがれることも起り得る。その結果、はがれた部分は記録ができなくなったり、またさらに記録されている情報が欠落してしまいことにもなる。このポリエステルフィルム等との接着力を高めるため、従来からポリエステルフィルム等の化学処理、粗面化、また一般的にはコロナ放電等様々の処理が考案されてきた。しかしながら、磁気記録テープに使用されるポリエステルフィルム等は結晶性高分子であり、かつ極性が小さいのでポリエステルフィルム等への接着は難しいというのが現状である。さらに塗布される磁性塗料は塗料中の顔料濃度が高く、ポリエステルフィルム等の表面をよく濡らすことができないことが、より接着力を低下させる原因となっている。

点があった。

この様な欠点をなくすため、本発明者らは各アンダーコート層を設けるにあたり、アンダーコート樹脂に放射線硬化性樹脂を用い、アンダーコート層を塗布後、必要に応じて適当な乾燥処理を施した後、放射線照射を行い、放射線による三次元架橋を生ぜしめた後、その上に磁性層を塗布することにより、非常に好適な結果を得ることができたものである。この方法によれば、アンダーコート層は、磁性層が設けられる時点においては既に架橋がなされているので、有機溶剤による膨潤を受けることもなく、さらには、そのまま直ちに磁性塗料を塗布できるので、工程の連続化、簡略化がはかれることになる。又放射線照射後、巻取られても、既にアンダーコート層は硬化が進んでいるので、粘着を起すことなく保存できる利点がある。この様にアンダーコート樹脂として、放射線硬化性樹脂を使用すれば、従来アンダーコート処理が抱えていた不都合は全てなくすることができる。

本発明で用いる放射線硬化性樹脂とは、放射線照射によりラジカルを発生し、架橋、あるいは重合することにより硬化するよう、分子鎖中に不飽和2重結合を1個以上含む樹脂をいう。

本発明者らは、磁気記録媒体のプライマー処理の上記問題の解決を計るべく鋭意研究の結果、放射線硬化性樹脂によるプライマー処理を計ることにより、短時間に極めて良好な耐溶剤性、接着性を有するプライマーを形成し、表面平滑性、電気特性の優れた磁気記録媒体が得られることを見出し、本発明を完成した。

即ち、この発明は支持体に非磁性下塗り層を施した後、磁性層を形成してなる磁気記録媒体において、該下塗り層が、

- (A) 放射線により硬化性をもつ不飽和二重結合を2個以上有する分子量5,000以上、好ましくは8,000以上の化合物、
- (B) 放射線により硬化性をもつ不飽和二重結合を1個以上有する分子量400以上で、かつ5000未満、好ましくは600～3000

構成する化合物は分子の末端ないしは側鎖に(メタ)アクリロイル基等の放射線により硬化性をもつ不飽和二重結合を1個以上を有する化合物であり、通常は分子量、官能基数の異なるものを2種以上配合して用いられる。その適切な例を以下に示す。

I 分子中に水酸基を1個以上有する化合物1分子に1分子以上のポリイソシアネート化合物のひとつのイソシアネート基を反応させ、次にイソシアネート基と反応する基及び放射線硬化性を有する不飽和二重結合を有する単量体1分子以上との反応物、例えばプロピレングリコールにプロピレンオキサイドを付加した二官能性のポリエーテル(アデカポリエーテルP-1000旭電化社製)1モルにトルエンジイソシアネート2モルを反応させ、その後2モルの2-ヒドロキシエチルメタクリレートと反応させて得た分子末端にアクリル系二重結合を2個有する樹脂、プレポリマー、オリゴマーもしくはテロマーを挙げるこ

の化合物、

- (C) 放射線により硬化性をもつ不飽和二重結合を1個以上有する分子量400未満の化合物、
- 上記(A)、(B)、(C)から選ばれる少なくとも2種以上を含有する放射線硬化性塗料を用い、放射線照射により形成されてなる磁気記録媒体である。さらに、放射線硬化性塗料が(A)、(B)、(C)から選ばれる少なくとも2種以上を含有し、かつ(A)が0～90重量%、(B)が0～80重量%、(C)が0～50重量%の配合比率である磁気記録媒体である。また、放射線硬化性塗料が(A)および(B)を含有し、(A)が20～95重量%、(B)が5～80重量%の配合比率である。放射線照射を電子線を用いて行なう磁気記録媒体である。さらに、放射線硬化性塗料がさらに樹脂固形分に対し0.1～10重量%の光重合増感剤を含有し、紫外線照射により下塗り層が形成されてなる磁気記録媒体である。

以下本発明の方法を詳細に述べると、先ず本発明を実施する際に用いる放射線硬化性塗料を

とができる。

ここで使用される水酸基を1個以上含有する化合物としては、アデカポリエーテルP-700、アデカポリエーテルP-1000、アデカポリエーテルG-1500(以上旭電化社製)、ポリメグ1000、ポリメグ650(以上クォーカー・オーツ社製)等の多官能性ポリエーテル類；ニトロセルローズ、アセチルセルローズ、エチルセルローズの様な糖維素誘導体；ビニライトVAGH(米国ユニオンカーバイド社製)の様な水酸基を有する一部ケン化された塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体；ポリビニルアルコール；ポリビニルホルマール；ポリビニルブチラール；ポリカプロラクトンPCP-0200、ポリカプロラクトンPCP-0240、ポリカプロラクトンPCP-0300(以上チッソ社製)等の多官能性ポリエステル類；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、コハク酸、セバチン酸のような飽和多塩基酸とエチレン

グリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,2-プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,6-ヘキサングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパンペンタエリスリットのような多価アルコールとのエステル結合により得られる飽和ポリエステル樹脂^(水)；酸基を含有するアクリルエステルおよびメタクリルエステルを少なくとも一種以上重合成分として含むアクリル系重合体を挙げることができる。

また、ここで使用されるポリイソシアネート化合物としては、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-^{IV}トリエンジイソシアネート、1,4-キシレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートやデスマジュールL、デスマジュールIL（西ドイツ バイエル社製）等がある。

キシ基を含有する熱可塑性樹脂にアクリル酸を反応させ、カルボキシル基とエポキシ基との開環反応により、分子中にアクリル系二重結合をペンダントさせた樹脂、プレポリマーもしくはオリゴマー、また、マレイン酸を反応させカルボキシル基とエポキシ基との開環反応により分子骨格中に放射線硬化性不飽和二重結合を有する樹脂、プレポリマー、オリゴマーを挙げることができる。

ここで分子中にエポキシ基を1個以上含む化合物としては、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートの如きエポキシ基を含むアクリルエステルあるいはメタクリルエステルのホモポリマーあるいは他の重合性モノマーとの共重合体；エビコート828、エビコート1001、エビコート1007、エビコート1009（以上シェル化学社製）等その他種々のタイプのエポキシ樹脂等がある。

エポキシ基と反応する基および放射線硬化

イソシアネート基と反応する基および放射線硬化性不飽和二重結合を有する単量体としては、アクリル酸あるいはメタクリル酸の2-ヒドロキシエチルエステル、2-ヒドロキシプロピルエステル、2-ヒドロキシオクチルエステル等水酸基を有するエステル類；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド等；

アリアルアルコール、マレイン酸多価アルコールエステル化合物、不飽和二重結合を有する長鎖脂肪族のモノあるいはジグリセリド等イソシアネート基と反応する活性水素を持ちかつ放射線硬化性を有する不飽和二重結合を含有するこれらの単量体も含まれる。

II 分子中にエポキシ基を1個以上含む化合物1分子と、エポキシ基と反応する基および電子線硬化性不飽和二重結合を有する単量体1分子以上との反応物、例えばグリシジルメタクリレートとラジカル重合させて得たエポ

キシ不飽和二重結合を有する単量体としてはアクリル酸、メタクリル酸等のカルボキシル基を含有するアクリル系単量体、メチルアミノエチルアクリレート、メチルアミノメタクリレート等の第1級もしくは第2級アミノ基を有するアクリル単量体に加えマレイン酸、フマル酸やクロトン酸、ウンデシレン酸等放射線硬化性不飽和二重結合を有する多塩基酸単量体も使用できる。

III 分子中にカルボキシル基を1個以上含む化合物1分子とカルボキシル基と反応する基および放射線硬化性不飽和二重結合を有する単量体1分子以上との反応物、例えばメタクリル酸を溶液重合させて得たカルボキシル基を含有する熱可塑性樹脂にグリシジルメタクリレートを反応させ、第II項と同様にカルボキシル基とエポキシ基の開環反応により分子中にアクリル系二重結合を導入させた樹脂、プレポリマー、オリゴマーを挙げることができる。

分子中にカルボキシル基を1個以上含む化合物としては、分子鎖中または分子末端にカルボキシル基を含むポリエステル類、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、フマル酸等のラジカル重合性を持ち、かつカルボキシル基を有する単量体のホモポリマーあるいは他の重合性モノマーとの共重合体等である。

カルボキシル基と反応する基および放射線硬化性不飽和二重結合を有する単量体としてはグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等がある。

- IV 分子鎖中に放射線硬化性不飽和二重結合を含有するポリエステル化合物、例えば第1項に記載の多塩基酸と多価アルコールのエステル結合から成る飽和ポリエステル樹脂で多塩基酸の一部をマレイン酸とした放射線硬化性不飽和二重結合を含有する不飽和ポリエステル樹脂、プレポリマー、オリゴマーを挙げることができる。

ールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等が挙げられる（なお、第V項の化合物は主としてC)の化合物である）。

本発明に於ける放射線硬化性塗料としては第1項から第V項に記載した化合物を使用して得られるが、アクリル系二重結合を含む分子量400以上の化合物を単独に用いる場合には、分子量が大きくなるにつれ官能基密度から電子線硬化性が低下する傾向となり、従って高線量が必要となり、硬化性が低下すると耐熱性も劣る傾向にある。また、接着性については硬化性が高くなると低下する場合がある。

一方、400未満の分子量の電子線硬化性樹脂の場合には、電子線硬化性が良好で耐溶剤性、

飽和ポリエステル樹脂の多塩基酸および多価アルコール成分は第1項に記載した各化合物を挙げることができ、放射線硬化性不飽和二重結合としてはマレイン酸、フマル酸等を挙げることができる。

放射線硬化性不飽和ポリエステル樹脂の製法は多塩基酸成分1種以上と多価アルコール成分1種以上にマレイン酸、フマル酸等を加え常法、すなわち触媒存在下180～200℃窒素雰囲気下脱水あるいは脱アルコール反応の後、240～280℃まで昇温し、0.5～1mmHgの減圧下縮合反応によりポリエステル樹脂を得ることができる。マレイン酸やフマル酸等の含有量は、製造時の架橋、放射線硬化性等から酸成分中1～40モル%で好ましくは10～30モル%である。

- V 放射線硬化性不飽和二重結合を有する低分子量の化合物も目的に応じ使用が可能であり、そのような低分子量の化合物としては、ステレン、エチルアクリレート、エチレングリコ

耐熱性等が良好となるが、接着性に問題がある。

このようにアクリル系二重結合を含む分子量400以上あるいは400未満の化合物を単独で使用する場合、磁気記録媒体に要求される多岐に渡る特性をバランス良く満足し得るアンダーコート用塗料を得ることが難かしい。

これに対し、本発明では分子量の異なる化合物の2種以上を配合して成り、良好な密着性および硬化性が得られるものである。

本発明では必要に応じ、非反応性溶剤が使用される溶剤としては特に制限はないが、バインダーの溶解性および相溶性等を考慮して適宜選択される。例えばアセトン、メチルエルクトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ギ酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、イソプロピルエーテル、エチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類、テ

トラヒドロフラン、フルフラール等のフラン類等を単一溶剤またはこれらの混合溶剤として用いられる。

本発明に係わる磁性層としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂をベヒクルとするものは勿論、プライマー層に用いられているような放射線硬化性樹脂を使用し、放射線照射により形成するものであってもよく、プライマーおよび磁性層への放射線照射を一度に行なうことも出来る。

本発明に係わるプライマー層および磁性塗料が塗布される基体としては、現在磁気記録媒体用基材として広く活用されているポリエチレンテレフタレート系フィルム、更に耐熱性を要求される用途としてはポリイミドフィルム、ポリアミドフィルム等が活用される。特にポリエステル系フィルムにおいては薄物ベースでは1軸延伸、2軸延伸処理をほとんどして利用するケースも多い。また紙にコーティングをほとんどする用途も有る。

本発明に係わる放射線硬化性塗料の架橋、硬

化に使用する放射線としては、電子線加速器を線源とした電子線、 Co^{60} を線源とした γ -線、 Sr^{90} を線源とした β -線、X線発生器を線源としたX線および紫外線が使用される。特に照射線源としては吸収線量の制御、製造工程ラインへの導入、電離放射線の遮閉等の見地から、電子線加速器による電子線あるいは紫外線を使用する方法が有利である。

塗膜を硬化する際に使用する電子線特性としては、透過力の面から加速電圧100～750KV、好ましくは150～300KVの電子線加速器を用い、吸収線量を0.5～20メガラッドになる様に照射するのが好都合である。

本発明の放射線硬化性塗料は光重合増感剤を加えることにより紫外線硬化を行なうこともできる。該光重合増感剤としては従来公知のものでよく、例えばベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、 α -メチルベンゾイン、 α -クロルデオキシベンゾイン等のベンゾイン系、ベンゾフェノン、アセトフェノンビス

ジアルキルアミノベンゾフェノン等のケトン類、アントラキノン、フェナントラキノン等のキノン類、ベンジルジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド等のスルフィド類、等を挙げることができる。光重合増感剤は、樹脂固形分に対し、0.1～10%の範囲が望ましい。

以下、実施例および比較例により本発明を具体的に説明する。なお、例中「部」、「%」とあるのは重量部、重量%を示す。

実施例に先立ち、樹脂合成例を示す。

樹脂合成例(a)

塩化ビニル/酢酸ビニル/ビニルアルコールが93/2/5重量%の組成で分子量18000の共重合体100部をトルエン238部、シクロヘキサノン95部を加熱溶解後、80℃に昇温し、下記TDIアダクトを7.5部加え、さらにオクテル酸スズ0.002部、ハイドロキノン0.002部加え、82℃で N_2 ガス気流中イソシアネート(NCO)反応率が90%以上となるまで反応せしめる。反応終了後冷却しメチル

エチルケトン238部を加え稀釈する。得られた樹脂組成物を(a)とする。なお、この樹脂の分子量は19200である。

TDIアダクトの合成

トリレンジイソシアネート(TDI)348部を N_2 気流中1Lの4つ口フラスコ内80℃に加熱後、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(2HEMA)260部、オクテル酸スズ0.07部、ハイドロキノン0.05部を反応缶内の温度が80～85℃となる様に冷却コントロールしながら滴下し、滴下終了後80℃で3時間撹拌し反応を完結させる。反応終了後取り出し、冷却後、白色ペースト状のTDIの2HEMAアダクトを得た。

樹脂合成例(b)

飽和ポリエステル樹脂(ダイナミートノーベル社製L-411)100部をトルエン116部、メチルエチルケトン116部に加熱溶解し、80℃昇温後、樹脂合成例(a)に準じて合成したイソホロンジイソシアネートアダクト2.84

部を加えオクチル酸スズ0.006部、ハイドロキノン0.006部をさらに加え、N₂ガス気流中80℃でNCO反応率90%以上となるまで反応せしめる。

得られた樹脂組成物を(b)とする。この樹脂の分子量は20600である。

樹脂合成例(c)

テレフタル酸ジメチル291.2部、イソフタル酸ジメチル291.2部、マレイン酸ジメチル64.8部、エチレングリコール251.2部、1,4-ブタンジオール364.8部、1,3-ブタンジオール81.2部およびテトラローブチルチタネート4.0部を反応缶に仕込みN₂ガス気流中180℃で脱メタノール反応の後、240～260℃まで昇温0.5～1mmHgの減圧下縮合反応により分子量8000の線状不飽和ポリエステル樹脂を得た。

樹脂合成例(d)

NIAKポリオールPCP-0200(テッソ社製ポリカプロラクトン)250部、2-ヒド

ルメタクリレート65部、ハイドロキノン0.013部、オクチル酸スズ0.017部を反応缶に入れ、80℃に加熱溶解後、TDI87.0部を反応缶内の温度が80～90℃となるように冷却しながら滴下し、滴下終了後80℃でNCO反応率95%以上となるまで反応せしめる。得られた樹脂組成物を(f)とする。この樹脂の分子量は1610である。

実施例1

前記樹脂組成物(a)	40部
前記樹脂組成物(d)	4部
溶剤(トルエン/メチルエチルケトン=1/1)	56部

上記組成物の混合物を良く混合溶解させ、放射線硬化性アンダーコート用塗料を調製した。この塗料を、ポリエステルフィルム上に乾燥を行った後にESI社製、エレクトロカーテン型電子線加速装置を用いて、加速電圧160KV、電極電流10mA、照射線量3Mradの条件でN₂雰囲気下で電子線を照射し、塗膜を硬化させプライマー層を設けた。

ロキシエチルメタクリレート122.2部、ハイドロキノン0.024部、オクチル酸スズ0.033部を反応缶に入れ、80℃に加熱溶解後、TDI163.6部を反応缶内の温度が80～90℃となる様に冷却しながら滴下し、滴下終了後80℃でNCO反応率95%以上となるまで反応せしめる。得られた樹脂組成物を(d)とする。

この樹脂の分子量は1140である。

樹脂合成例(e)

無水フタル酸148部、1,3-ブタンジオール65部、エチレングリコール30部およびパラトルエンスルホン酸2.5部を反応缶に仕込みN₂ガス気流下に150℃で1時間次いで180℃で5時間エステル化反応の後、100℃に冷却しハイドロキノン0.3部、アクリル酸28部を加え15時間エステル化反応を行い、分子量2000のオリゴエステルアクリレートを得た。

樹脂合成例(f)

アデカポリエーテルP-1000(旭電化社製ポリエーテル)250部、2-ヒドロキシエ

次いで、下記の磁性塗料をこの上に塗布し、配向処理、乾燥後表面平滑化処理を施し、1/2インチ巾に裁断し、ビデオテープ(試料#1)を得た。

磁性塗料の製法

ニトロセルロース(旭化成製H1/2')	8部
ビニライトVAGH(ユニオンカーバイド社製)	10部
ウレタンエラストマー(グッドリッチ社、	
エステル5703)	9部
メチルイソブチルケトン	150部
シクロヘキサノン	50部

より得られた液に

磁性粉(コバルト被着酸化鉄)	100部
α-A2203(0.5μ粒状)	2部
潤滑剤(高級脂肪酸変性シリコンオイル)	1部
分散剤(大豆油精製レシチン)	3部

を配合し、ボールミルにて24時間分散させ、磁性塗料を調製した。

実施例2

前記樹脂組成物(c)	7部
------------	----

NKエステル-A-4G(新中村化学製)
 アクリル系モノマー、分子量198) 3部
 溶剤(トルエン/メチルエチルケトン=1/1) 90部
 上記組成物の混合物を良く混合溶解させ、放射線硬化性アンダーコート用塗料を調製した。
 この塗料をポリエステルフィルム上に乾燥膜厚0.2μになるように塗布し、乾燥を行った後に、照射線量5Mradの条件でN₂雰囲気下で、電子線照射を行い架橋硬化したプライマー層を設けた。次いで実施例1と同様の方法で磁性層を設けビデオテープ(試料#2)を作製した。

実施例3

前記樹脂組成物(b) 6部
 前記樹脂組成物(c) 3部
 1,6-ヘキサングリコールジアクリレート 1部
 溶剤(トルエン/メチルエチルケトン=1/1) 90部
 上記組成物の混合物を良く混合溶解させ放射線硬化性アンダーコート用塗料を調製した。この塗料をポリエステルフィルム上に乾燥膜厚0.1μになるように塗布し、乾燥を行なった後

に裁断し、ビデオテープ(試料#4)を得た。

実施例5

前記樹脂組成物(d) 10部
 NKエステルA-4G(新中村化学製) 10部
 ベンゾインエチルエーテル 0.3部
 溶剤(トルエン/メチルエチルケトン=1/1) 80部
 上記組成物を混合溶解させ、紫外線硬化性塗料を調製した。この塗料をポリエステルフィルム上に乾燥膜厚0.2μになるように塗布した他は、実施例4と同様の方法でビデオテープ(試料#5)を作製した。

比較例1

塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体
 (ユニオンカーバイド社製ビニライトVAGH) 10部
 溶剤(トルエン/メチルエチルケトン=1/1) 90部
 上記組成物を混合溶解した塗料をポリエステルフィルム上に乾燥膜厚0.5μになるように塗布し、乾燥し、アンダーコート層を形成した後には実施例1と同様の方法で磁性層を設けビデオテープ(試料A)を作製した。

に、照射線量2Mradの条件でN₂雰囲気下で電子線照射を行い、架橋硬化したプライマー層を設けた。次いで実施例1と同様の方法で磁性層を設けビデオテープ(試料#3)を作製した。

実施例4

前記樹脂組成物(a) 47部
 前記樹脂組成物(f) 3部
 ベンゾフェノン 0.3部
 トリエタノールアミン 0.1部
 溶剤(トルエン/メチルエチルケトン=1/1) 50部
 上記組成物を混合溶解させ紫外線硬化性アンダーコート用塗料を調製した。この塗料をポリエステルフィルム上に乾燥膜厚0.5μになるように塗布し、乾燥を行った後、高圧水銀ランプ(出力80W/有効管長1m)の下で毎分10mのラインスピードで紫外線を照射し、塗膜を硬化させた。

次いで実施例1の磁性塗料をこの上に塗布し、乾燥後表面平滑化処理を施し、1/2インチ巾

比較例2

ポリエステルフィルムに、プライマー層を設けず実施例1の磁性塗料を塗布し、乾燥後表面平滑化処理を施し、1/2インチ巾に切断し、ビデオテープ(試料B)を得た。

比較例3

前記樹脂組成物(a) 50部
 溶剤(トルエン/メチルエチルケトン=1/1) 50部
 上記組成物を混合溶解し、放射線硬化性塗料を調製し、実施例1と同様の方法でビデオテープ(試料C)を作製した。

比較例4

NKエステル-A-4G(新中村化学製) 10部
 溶剤(トルエン/メチルエチルケトン=1/1) 89.5部
 ベンゾインエチルエーテル 0.5部
 上記組成物を混合溶解し、紫外線硬化性塗料を調製し、実施例4と同様の方法でビデオテープ(試料D)を作製した。

実施例6

実施例3と同様に、ポリエステルフィルム上

にプライマー層を設けた。次いで、下記の放射線硬化性磁性塗料をこの上に塗布し、乾燥を行った後に、表面平滑化処理を施しE S I社製、エレクトロカーテン型電子線加速装置を用いて、加速電圧160KV、電極電流10mA、照射線量5Mradの条件で、N₂雰囲気下で電子線を照射し、硬化させて、磁性層を設けた。次いで1/2インチ巾に裁断し、ビデオテープ(試料#6)を得た。

放射線硬化性磁性塗料の製法

磁性粉(コバルト被着酸化鉄) 120部
前記樹脂組成物(a) 15部(固型分換算)
前記樹脂組成物(d) 15部(固型分換算)
潤滑剤 0.2部
α-A₂O₃(0.5μ粒状) 2部
溶剤(メチルエチルケトン/トルエン=1/1)200部
上記組成物の混合物をボールミルにて、24時間分散させ放射線硬化性磁性塗料を調製した。
比較例5

ポリエステルフィルムにプライマー層を設け

た。

比較例6

比較例1において、磁性層の形成のみを実施例7と同様にして行ない、他は比較例1と同様にして試料#Fを得た。

ビデオテープ試料#1~#7および#A~#Fについて、塗膜の剝離強度(接着性)およびVHSビデオデッキでのビデオ感度(PF4MHZ)を測定した結果を表1に示す。

接着性については適切なアンダーコート処理がなされた試料はいずれも無処理のもの(#B)より高い値が得られたが、分子量400未満の化合物を用いたもの(#D)では低い値となり高分子量成分を併用することの効果を確認された。又、本発明による放射線硬化処理を施した試料は、従来のもの(#A)に比較しても、高い値が得られ、接着性については問題がないことがわかった。

又4MHZのビデオ感度において、アンダーコート層の架橋硬化処理が行なわれない(#A)

すに、実施例6の放射線硬化性磁性塗料を塗布し実施例6と同様に、処理し、硬化させた。次いで1/2インチ巾に裁断しビデオテープ(試料#E)を得た。

実施例7

実施例1と同様に、ポリエステルフィルム上にプライマー層を設けた。次いで、下記の熱硬化性磁性塗料をこの上に塗布し、配向処理、乾燥、平滑化処理を施した後、60℃、48時間熱硬化させて磁性層を形成した。(試料#7)

熱硬化性磁性塗料の製造

磁性粉(コバルト被着酸化鉄) 100部
ビニライトVAGH 15部
ウレタンエラストマー(エステル5703) 10部
メチルエチルケトン 100部
メチルイソブチルケトン 100部
トルエン 100部

以上の組成の混合物をボールミル中で48時間混練した後、架橋剤として日本ポリウレタン社製コロネートLを4部混合して磁性塗料とし

は、無処理のもの(#B)に比較して特性が低下しており、磁性層を塗布した際に、アンダーコート層が膨潤を受け磁性層の表面平滑性がそこなわれたためと考えられる。同様の傾向は架橋密度が低い分子量8000以上で構成した#Cでもみられた。これに対し本発明の放射線硬化処理を施した試料は、表面平滑化処理がされ易い為に、無処理のものに対してもむしろ特性の向上が見られた。

表 1

ノリ層	実施例							比較例					
	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#A	#B	#C	#D	#E	#F
剝離強度 (F/2インチ)	100	110	180	110	100	100	100	70	30	90	10	50	70
R.F. 4MHZ (+) (dB)	+0.1	0.0	+0.1	+0.2	0.0	0.0	+0.1	-1.5	0.0	-0.2	+0.1	0.0	-1.8

手続補正書 (自発)

補正の内容

昭和58年 月 日

特許庁長官殿

1. 事件の表示 昭和57年特許願第16302号

2. 発明の名称

磁気記録媒体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都中央区京橋二丁目3番13号

名称 東洋インキ製造株式会社

代表者 永島 豊次郎



4. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」および「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

別紙のとおり

(6) 訂正明細書第17頁第19行の「電子線」を「放射線」に訂正する。

(7) 訂正明細書第17頁第20行の「電子線」を「放射線」に訂正する。

(8) 訂正明細書第25頁第10行の「40部」の次に「(固形分換算、以下、樹脂合成分の樹脂組成物について同様とする。)」を挿入する。

(9) 訂正明細書第28頁第20行の「乾燥」の前に「配向処理、」を挿入する。

(10) 訂正明細書第30頁第3行の「乾燥」の前に「配向処理、」を挿入する。

(11) 訂正明細書第31頁第2行の「乾燥」の前に「配向処理、」を挿入する。

(12) 訂正明細書第31頁第12行の「15部(固形分換算)」を「15部」に訂正する。

(13) 訂正明細書第31頁第13行の「15部(固形分換算)」を「15部」に訂正する。

1. 特許請求の範囲 別紙のとおり

2. 発明の詳細な説明

(1) 昭和57年12月24日付にて提出した手続補正書の訂正明細書(以下、訂正明細書と称する。)第8頁9行の「(A)が0~90重量%」を「(A)が0~95重量%」に訂正する

(2) 訂正明細書第8頁第13行の「配合比率である。」の次に「また、(A)および(C)では、(A)が50~95重量%、(C)が5~50重量%の配合比率、(B)および(C)では、(B)が50~95重量%、(C)が5~50重量%の配合比率、(A)、(B)および(C)では、(A)が10~90重量%、(B)が5~90重量%、(C)が5~50重量%の配合比率である。」を挿入する。

(3) 訂正明細書第12頁第17~18行の「電子線」を「放射線」に訂正する。

(4) 訂正明細書第14頁第4~5行の「メチルアミノメタクリレート」を「メチルアミノエチルメタクリレート」に訂正する。

(5) 訂正明細書第17頁第14~15行の「電子線」を「放射線」に訂正する。

特許請求の範囲

「1 支持体に非磁性下塗り層を施した後、磁性層を形成してなる磁気記録媒体において、該下塗り層が、

(A) 放射線により硬化性をもつ不飽和二重結合を2個以上有する分子量5000以上、好ましくは8000以上の化合物、

(B) 放射線により硬化性をもつ不飽和二重結合を1個以上有する分子量400以上で、かつ5000未満、好ましくは600~3000の化合物、

(C) 放射線により硬化性をもつ不飽和二重結合を1個以上有する分子量400未満の化合物、上記(A)、(B)、(C)から選ばれる少なくとも2種以上を含有する放射線硬化性塗料を用い、放射線照射により形成されることを特徴とする磁気記録媒体。

2 放射線硬化性塗料が(A)、(B)、(C)から選ばれる少なくとも2種以上を含有し、かつ(A)が0~95重量%、(B)が0~80重量%、(C)が0~50重量%の配合比率である特許請求の範囲第1項記載の磁気記録媒体。

3 放射線硬化性塗料が(A)および(B)を

含有し、(A)が20～95重量%、(B)が5～80重量%の配合比率である特許請求の範囲第1項記載の磁気記録媒体。

- 4 放射線が電子線である特許請求の範囲第1項ないし第3項いずれか記載の磁気記録媒体。
- 5 放射線硬化性塗料がさらに樹脂成分に対し0.1～10重量%の光重合増感剤を含有し、紫外線照射により下塗り層が形成されてなる特許請求の範囲第1項ないし第3項いずれか記載の磁気記録媒体。」

昭 60 5. 17 発行

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 57 年特許願第 16302 号(特開 昭 58-146024 号, 昭和 58 年 8 月 31 日 発行 公開特許公報 58-1461 号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 6 (4)

Int. Cl. 4	識別記号	序内整理番号
G11B 5/704		7350-5D

補正の内容

(1) 特許請求の範囲

別紙のとおり

(2) 発明の詳細な説明

訂正明細書第2頁第20行～第3頁第1行の「の工業的な製造方法」を削除する。

手 続 補 正 書 (自 発)

昭和 60 年 1 月 18 日

特 許 庁 長 官 殿

1. 事件の表示 昭和57年特許願第 16302号

2. 発明の名称 磁気記録媒体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都中央区京橋二丁目3番13号

名 称 東洋インキ製造株式会社

代表者 永 島 隆 郎

4. 補正の対象

昭和57年12月24日付で提出した手続補正

書の訂正明細書の「特許請求の範囲」の欄およ

び「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

別紙のとおり



特許請求の範囲

「1. 支持体に非磁性下塗り層を施した後、磁性層を形成してなる磁気記録媒体において、該下塗り層が、

(A) 放射線により硬化性をもつ不飽和二重結合を2個以上有する分子量5000以上、好ましくは8000以上の化合物、

(B) 放射線により硬化性をもつ不飽和二重結合を1個以上有する分子量400以上で、かつ500未満、好ましくは600～3000の化合物、

(C) 放射線により硬化性をもつ不飽和二重結合を1個以上有する分子量400未満の化合物、上記(A)、(B)、(C)から選ばれる少なくとも2種以上を含有する放射線硬化性塗料を用い、放射線照射により形成されてなることを特徴とする磁気記録媒体。

2. 放射線硬化性塗料が(A)、(B)、(C)から選ばれる少なくとも2種以上を含有し、かつ(A)が0～95重量%、(B)が0～10重量%、(C)が0～50重量%の配合比率である特

昭 60 5. 17 発行

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 57 年特許願第 16302 号(特開 昭 58-146024 号, 昭和 58 年 8 月 31 日 発行 公開特許公報 58-1481 号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 6 (4)

Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号
G11B 5/704		7350-5D

補正の内容

(1) 特許請求の範囲

別紙のとおり

(2) 発明の詳細な説明

訂正明細書第2頁第20行～第3頁第1行の「の工業的な製造方法」を削除する。

手続補正書 (自 発)

昭和 60 年 1 月 18 日

特 許 庁 長 官 殿

1. 事件の表示 昭和 57 年特許願第 16302 号

2. 発明の名称 磁気記録媒体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都中央区京橋二丁目3番13号

名 称 東洋インキ製造株式会社

代表者 永 島 隆 郎



4. 補正の対象

昭和 57 年 1 2 月 2 4 日付で提出した手続補正

書の訂正明細書の「特許請求の範囲」の欄およ

び「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

別紙のとおり



特許請求の範囲

「1. 支持体に非磁性下塗り層を施した後、磁性層を形成してなる磁気記録媒体において、該下塗り層が、

(A) 放射線により硬化性をもつ不飽和二重結合を2個以上有する分子量5000以上、好ましくは8000以上の化合物、

(B) 放射線により硬化性をもつ不飽和二重結合を1個以上有する分子量400以上で、かつ5000未満、好ましくは600～3000の化合物、

(C) 放射線により硬化性をもつ不飽和二重結合を1個以上有する分子量400未満の化合物、上記(A)、(B)、(C)から選ばれる少なくとも2種以上を含有する放射線硬化性塗料を用い、放射線照射により形成されてなることを特徴とする磁気記録媒体。

2. 放射線硬化性塗料が(A)、(B)、(C)から選ばれる少なくとも2種以上を含有し、かつ(A)が0～95重量%、(B)が0～80重量%、(C)が0～50重量%の配合比率である特

許請求の範囲第1項記載の磁気記録媒体。

3. 放射線硬化性塗料が(A)および(B)を含有し、(A)が20~95重量%、(B)が5~80重量%の配合比率である特許請求の範囲第1項記載の磁気記録媒体。

4. 下塗り層を施し、続いて磁性層を形成した後、放射線を照射してなる特許請求の範囲第1項ないし第3項いずれか記載の磁気記録媒体。

5. 磁性層が放射線硬化型磁性塗料より形成されてなる特許請求の範囲第4項記載の磁気記録媒体。

6. 放射線が電子線である特許請求の範囲第1項ないし第5項いずれか記載の磁気記録媒体。

7. 放射線硬化性塗料がさらに樹脂固形分に対し0.1~10重量%の光重合増感剤を含有し、紫外線照射により下塗り層が形成されてなる特許請求の範囲第1項ないし第3項いずれか記載の磁気記録媒体。」